

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-195477

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 1 0 M 173/02  
163/00

// (C 1 0 M 163/00  
129: 42  
159: 12

識別記号

Z A B

F I

C 1 0 M 173/02  
163/00

Z A B

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-359935

(22) 出願日

平成8年(1996)12月27日

(71) 出願人 591138441

豊国製油株式会社

大阪府八尾市老原4丁目170番地

(72) 発明者 水井 公也

大阪府八尾市老原4丁目170番地 豊国製  
油株式会社内

(54) 【発明の名称】 水溶性潤滑剤

(57) 【要約】

【目的】この発明は、水溶性潤滑剤組成物に関するものであり、水分散安定性と潤滑性がよく、環境汚染性の少ない不燃性潤滑剤や圧力伝達媒体を提供することを目的とする。

【構成】炭素数18～20の脂肪酸またはその重縮合物と無水マレイン酸または無水琥珀酸を反応させて得られるジカルボン酸と塩基を含有することを特徴とする水溶性潤滑剤組成物。またこれらに炭素数18～20のヒドロキシ脂肪酸の重縮合物を含有することを特徴とする水溶性潤滑剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素数18～20の脂肪酸またはその重縮合物と無水マレイン酸または無水琥珀酸を反応させて得られるジカルボン酸と塩基を含有することを特徴とする水溶性潤滑剤組成物。

【請求項2】炭素数18～20の脂肪酸またはその重縮合物と無水マレイン酸または無水琥珀酸を反応させて得られるジカルボン酸と炭素数18～20のヒドロキシ脂肪酸の重縮合物および塩基を含有することを特徴とする水溶性潤滑剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属、石材、セラミック、プラスチック、繊維等の各種産業素材の切削、曲げ、圧延、引抜き、押し出し、絞り、紡糸等の加工時の摩擦を低減させ、摩擦に起因する諸トラブルを防止するのに役立つ不燃性加工潤滑剤および各種液圧伝達機構における不燃性圧力媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リシノール酸重縮合物（酸価40～145）の塩を含有する水溶性切削研削油剤（特許公告平2-5799）、ヒドロキシ脂肪酸または縮合ヒドロキシ脂肪酸と炭素数2～20のカルボン酸との反応により得られるエステル化物の塩を含有する水溶性加工油剤（特開平7-286192）、炭素数18のモノ及び／又はジヒドロキシ脂肪酸と炭素数4～36の脂肪酸二塩基酸との重縮合物（酸価30～150）の塩を含有する水溶性切削研削油剤（特開平7-97590）等が公知である。しかしながら水分散安定性が十分ではなく、石油スルホン酸ナトリウム塩などのアニオン界面活性剤やニルフェノール系界面活性剤などの分散性改良剤を多量に使用する必要があった。また、潤滑性においても磨耗性での改良が望まれていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、従来技術での排水問題を解決することである。具体的には、潤滑性が優れるために、水への添加量は少量で済み、かつ含燐、含ハロゲンの極圧添加剤を使用する必要がなく、また水分散性に優れるため、界面活性剤の添加を省くことができる水系潤滑剤を開発することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、水分散性と潤滑性が共に優れる構造を広く検討し、本発明に到達した。即ち、本発明は、炭素数18～20の脂肪酸またはその重縮合物と無水マレイン酸または無水琥珀酸を反応させて得られるジカルボン酸と塩基を含有する水溶性潤滑剤組成物、および該ジカルボン酸と炭素数18～20のヒドロキシ脂肪酸の重縮合物および塩基を含有することを特徴とする水溶性潤滑剤組成物に関する。

【0005】炭素数18～20のモノヒドロキシ脂肪酸としては、リシノール酸（12-ヒドロキシ-9-オクタデセン酸）、12-ヒドロキシオクタデカン酸、14-ヒドロキシ-11-エイコセン酸または14-ヒドロキシエイコサン酸が使用などができる。リシノール酸はヒマシ油脂肪酸の主成分であり、12-ヒドロキシステアリン酸はその水素付加物であり、それぞれヒマシ油の加水分解、水添ヒマシ油の加水分解などにより、工業的に製造されている。

10 【0006】また、14-ヒドロキシ-11-エイコセン酸はレスクレラ油脂肪酸の主成分であり、14-ヒドロキシ-エイコサン酸は、その水素添加物である。レスクレラ油脂肪酸および水添レスクレラ油脂肪酸はレスクレラ油および水添レスクレラ油の加水分解などで製造できる。

【0007】本発明のジカルボン酸化合物は（A）炭素数18～20のモノヒドロキシ脂肪酸またはモノヒドロキシ脂肪酸の縮重合体と（B）無水マレイン酸または無水琥珀酸を加熱反応させることにより製造することができる。この場合、（A）と（B）を反応させるに際し、（A）と（B）を化学量論量仕込み反応させる方法、（A）に対する（B）を化学量論量以上仕込み反応後未反応分を回収する方法、（B）に（A）を反応させながら添加する方法などが好ましい。さもないと反応生成物のハーフエステル化で生成したカルボン酸が別の（A）の水酸基と反応した構造の高分子体を含むようになり、ゲル化したり、水分散での分散性を阻害するようになるため、好ましくない。また、マレイン酸や琥珀酸を反応前または反応中に酸無水物に変換し反応させてもよい。公知のエステル化触媒が使用できるが、無触媒でもよい。反応温度は50～280℃、好ましくは100～200℃の温度である。トルエン、キシレンなどの溶媒を共存させることも推奨される。モノヒドロキシ脂肪酸単位の縮合が必要な場合、モノヒドロキシ脂肪酸の必要な縮合を先に進めてもよいし、酸無水物との反応を並行させてもよい。酸無水物で反応させるので、水は本質的にモノヒドロキシ脂肪酸の縮合からのみ生成する。従って反応の管理が極めて容易である。

40 【0008】モノヒドロキシ脂肪酸またはモノヒドロキシ脂肪酸の縮重合体と反応させる時、マレイン酸や琥珀酸を使用すると、酸無水物に比べ、反応性が低いので反応温度を高くする、触媒を添加する等条件を厳しくする必要があり、その場合、2つのカルボン酸基が共に結合し、好ましくない高分子化が起きる。また、モノヒドロキシ脂肪酸単位の縮合が必要な場合、縮合水の生成が一つの反応だけではなくるので反応の調節が酸無水物の使用の時とは異なり困難となる。

50 【0009】本発明のジカルボン酸と共に使用される炭素数18～20のヒドロキシ脂肪酸の重縮合物は、前述のヒドロキシ脂肪酸の1種以上をエステル化触媒の存在

下または不在下、脱水縮合していくことにより製造される。酸価で示すと、10~150、好ましくは、20~145である。

【0010】本発明の炭素数18~20の脂肪酸またはその重縮合物と無水マレイン酸または無水琥珀酸を反応させて得られるジカルボン酸の好ましい中和価は、配合目的により異なる。本発明のジカルボン酸自身を自己分散させるためには約40~約280が好ましい。これより小さいと自己分散性が悪くなる。また、上限は構造的に限定される。特に炭素数18~20のヒドロキシ脂肪酸の重縮合物の分散を向上させるために添加する目的には、中和価は約160~約280が好ましい。

【0011】本発明の水溶性潤滑剤組成物に併含する塩基は、本発明のジカルボン酸と水溶性の塩形成能を有する物である。この塩基には、1種以上のアルカリ金属の水酸化物、重碳酸塩、炭酸塩やアンモニア、アミン化合物が含まれる。アルカリ金属化合物では、NaOH、KOH、LiOH、NaHCO<sub>3</sub>、KHCO<sub>3</sub>、NaCO<sub>3</sub>などが例示される。アミン化合物では、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、モルホリン、ピロール、ピロリジン、ピリジン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N、N-ジメチルアミノエタノール、N、N-ジエチルアミノエタノール、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、1,2-プロピレンジアミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレントトラミン、アニリンなどが例示される。

【0012】本発明の水溶性潤滑剤組成物の製造方法について説明する。この組成物は、本発明のジカルボン酸と上記の塩基を別々に水に添加してもよいし、塩を形成後、水に添加してもよい。常圧または加圧下に、常温または加温下に、攪拌混合することで水に分散することができる。特にジカルボン酸やその塩の軟化温度または融点が常温以上の場合、その温度以上に加熱して攪拌することが好ましい。

【0013】本発明の組成物の組成について説明する。本組成物の組成は、要求性能、経済性を加味して決められる。一般的には、輸送・貯蔵時において本発明のジカルボン酸の塩の濃厚液、使用時において本発明のジカルボン酸が0.01~50重量%、水が10~99重量%、および塩基が酸成分に対しほぼ当量以上に調整される。炭素数18~20のヒドロキシ脂肪酸の重縮合物と本発明のジカルボン酸を併用する場合は、水分散性が許容される範囲で重縮合物の種類と量比が選択される。その他、水溶性潤滑剤の添加剤として公知の添加剤、即ち、界面活性剤、防錆剤、潤滑性改良剤、抗菌剤、防微

剤、凍結防止成分等を加えてもよい。

【0014】本発明の組成物の用途について述べる。大きく分けると2つの用途がある。その一つは、各種素材の加工潤滑剤である。金属、コンクリート、アスファルト、岩石、ガラス、セラミックス、プラスチックなどの切削加工、金属、プラスチックなどの深絞り加工、折り曲げ加工、引き抜き加工、紡糸加工において本発明の組成物は潤滑性の作用と冷却作用により摩擦によるトラブルを防止することに役立つ。つまり加工工具の刃先の磨耗、加工エネルギー増大、加工製品の損傷、騒音を防止するための各種素材の加工潤滑剤である。

【0015】もう一つの用途は、圧力伝達媒体である。圧力伝達媒体には油圧装置に使用される鉱油、動植物油、合成油の非水系媒体と水圧装置に使用される水、または水溶性油類との混合物である水系媒体が使用されている。従来、非水系圧力媒体は可燃性である欠点があり、水系圧力媒体は潤滑性の不足が欠点であり、非可燃性の潤滑性に優れた圧力媒体が望まれていた。本発明の組成物は、非可燃性の潤滑性の優れた圧力媒体を提供するものである。

【0016】

【実施例】発明の様態を以下の実施例で説明するが、これらに限定されるものではない。実施例のなかで中和価、酸価および水酸基価は、日本油化学協会制定の基準油脂分析試験法により測定した。いずれも単位は mg-KOH/g である。また水分散化と評価は次の通りである。

【0017】<水溶性潤滑剤の水分散化方法>表1記載の配合で試料と80℃に加熱した水道水を秤量し、攪拌機で400回転、5分間攪拌混合して水分散液を得た。

【0018】<水分散液の性能評価方法>

(a) 乳化安定性：水分散液を室温で100ml容器に静置し、1週間までの経時変化を観察し、次のように判定する。

○：分散状態保持、×：分離

(b) 摩擦係数と磨耗痕の深さ：SRV摩擦摩耗試験機にて下記条件で測定した。テストピース：Ball on disc (SUJ-2/SUJ-2) 振幅：1mm、振動数：50Hz、荷重：600N、温度：60℃、時間：10min。

(c) ドリル切削性：ボール盤に金属用の3mmφドリルで厚さ5mmのL型鉄板に穴開け作業時に、ドリルの先端に試料液を連続で1滴/秒の速度で供給した。切れ味がベストのものを10点とし、水単独を0点とし、3サイクル繰返しそれらの平均値で示した。

(d) 発錆性：ゼムクリップの針金の表面をヤスリ掛けし、1cmの長さに切り、水分散液に入れ、1週間までの表面の変化を観察。

○：変化なし、×：赤錆びが発生し腐食進行

【0019】実施例1

リシノール酸(和光純薬工業製試薬、中和価183、水酸基価168)149gと無水マレイン酸24gとキシレン100mlを攪拌機、温度計、水分離器と還流冷却器付き500mlの4口フラスコに採り、加熱攪拌下20時間還流させた。次いでキシレンを圧力10mmHg下、釜温度190℃で追い出し、透明黄色液160gを得た。中和価161、水酸基価4.4であった。このものは数日後大部分が白色微結晶化するが、80℃まで加熱すると均一液体となる。特性赤外吸収波数( $\text{cm}^{-1}$ )が、3600~2500、1710および1695(カルボン酸)、1730(エステル)に認められ、1850~1760(酸無水物)は存在しない。ゲルパミエーションクロマトグラフィーでは多ピーク構造が認められた。以上から12-ヒドロキシ-9-オクタデセン酸ポリマー(主2量体)のマレイン酸ハーフエステルであるジカルボン酸が主成分であることが明らかである。なお、得られた反応物100重量部と当量のトリエタノールアミン34重量部を60℃で混合すると発熱があり、室温で粘り淡黄色の液体となる。赤外吸収スペクトルで塩形成が認められる(2700~2250 $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{N}^+\text{H}$ 伸縮振動)。

【0020】参考例2  
攪拌機、温度計、水分離器と還流冷却器付き500mlの4口フラスコに無水琥珀酸100gとキシレン100mlを採り、加熱攪拌下120℃に加熱し均一溶液とした。これに12-ヒドロキシステアリン酸(豊国製油製、中和価182、水酸基価157)184gを1時間かけて添加した。6時間還流後キシレンと過剰無水琥珀酸を減圧蒸留により回収し、釜残に12-ヒドロキシステアリン酸と無水コハク酸の反応物273gを得た。反応中に水が生成することはなかった。特性赤外吸収波数( $\text{cm}^{-1}$ )が、3600~2500、1710(カルボン酸)、1730(エステル)に認められ、1860、1780(酸無水物)の吸収はほぼ除去された。融点66~67℃、中和価280(理論値279)、水酸基価1.9(理論値0)であった。ゲルパミエーションクロマトグラフィーではほぼ単一ピーク構造であった。これらの分析値から12-ヒドロキシステアリン酸の琥珀酸ハーフエステルが主成分であることが明らかである。

## 【0021】参考例3

リシノール酸(豊国製油製COFA、中和価182、水酸基価161)を常法に従い、 $200 \pm 10^\circ\text{C}$ に加熱し、次のリシノール酸重縮合物を得た。

リシノール酸重縮合物A: 酸価96.9、水酸基価23.1

リシノール酸重縮合物B: 酸価59.8、水酸基価27.7

## 参考例4

10 参考例3のリシノール酸重縮合物A164gと無水マレイン酸9.8gを使用するほかは、参考例1と同様にし、反応物169gを得た。中和価144、水酸基価23.1であった。

## 【0022】参考例5

リシノール酸(豊国製油社製COFA、中相価182、水酸基価161)149gと無水マレイン酸9.8gとキシレン100mlを攪拌機、温度計、水分離器と還流冷却器付き500mlの4口フラスコに採り、加熱攪拌下7時間還流させた。次いでキシレンを圧力10mmHg下、釜温度190℃で追い出し、透明黄色液153gを得た。中和価114、水酸基価32.3であった。実施例1と同様に水分散液に調製し、評価した。

## 【0023】実施例1~4

表1に記載した配合で水分散液に調製し、評価した。

## 【0024】実施例5~7

水分散性の少ないリシノール酸重縮合物と参考例1、2、4、5のジカルボン酸を組み合わせで水分散化し、評価した。

## 【0025】比較例1

30 参考例3のリシノール酸重縮合物Bについて実施例1と同じように水溶化し、評価した。

## 【0026】比較例2

リシノール酸(豊国製油社製COFA)について、実施例1と同様に水溶化し評価した。

## 【0027】比較例3

水道水単独について評価した。以上の結果を表1に示した。

## 【0028】

## 【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
1. 配合 (wt%)					
カルボン酸の種類	参考例 1	参考例 2	参考例 4	参考例 5	参考例 1
添加濃度	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0
ヒトキシ脂肪酸の 重合合物種類 *1	—	—	—	—	A
添加濃度	0. 0	0. 0	0. 0	0. 0	1. 0
塩基の種類 *2	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA
添加濃度	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0	2. 0
水道水濃度	98. 0	98. 0	98. 0	98. 0	97. 0
2. 評価					
分散安定性	○	○	○	○	
摩擦係数	0. 09	0. 1	0. 1	0. 11	0. 10
磨耗痕深さ ( $\mu\text{m}$ )	0. 3	0. 3	0. 2	0. 3	0. 2
ドリル切削性	10	9	8	8	10
死錆性	○	○	○	○	○

表1(続き)

	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
1. 配合 (wt%)					
カルボン酸の種類	参考例1	参考例2	—	リジン酸	—
添加濃度	0.5	0.5		1.0	0.0
ヒトキシ脂肪酸の 重縮合物種類 *1	A	B	A	—	—
添加濃度	0.5	0.5	1.0	0.0	0.0
塩基の種類 *2	TEA	TEA	TEA	TEA	
添加濃度	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0
水道水濃度	98.0	98.0	98.0	98.0	100
2. 評価					
分散安定性	○	○	×	○	○
摩損係数	0.09	0.09	— *3	0.11	>0.5
磨耗痕深さ ( $\mu\text{m}$ )	0.3	0.2	— *3	1.1	1.2
ドリル切削性	8	9	— *3	5	0
発錆性	○	○	— *3	○	×

註 \*1 A : 参考例3のヒマシ油脂肪酸重縮合物A

B : 参考例3のヒマシ油脂肪酸重縮合物B

\*2 TEA : トリエタノールアミン

\*3 分散不良ため評価不可。

【0029】

30\*不燃性で潤滑性に優れた加工潤滑剤や圧力媒体を与え

【発明の効果】本発明の組成物は、分散安定性が良く、\*る。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 1 0 M 129:44

133:08)

C 1 0 N 30:00

30:04

40:00

40:08

40:22

40:24